

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-82328
(P2000-82328A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-247993
(22) 出願日 平成10年9月2日 (1998.9.2)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 大貫 正道
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 曉司
Fターム (参考) 5H029 AK02 AK03 AK05 AK15 AL02
AL06 AL12 AM00 AM16 BJ04
DJ09 HJ02

(54) 【発明の名称】 ゲル状電解質及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高いイオン伝導性と優れた機械的強度とを両立したゲル状電解質を提供する。

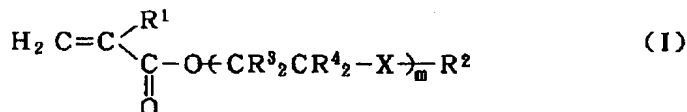
【解決手段】 高分子中に電解液が保持されてなるゲル状電解質において、

- 1) 高分子が、重合性の不飽和二重結合を複数有するポリアルキレングリコール系又はポリアルキレンスルフィド系の多官能モノマーと、重合性の不飽和二重結合を1つ有する単官能モノマーとを含むモノマーを重合して得られる高分子であり、
- 2) 多官能モノマーのポリアルキレングリコールユニット数又はポリアルキレンスルフィドユニット数は平均で7以上であり、且つ
- 3) 高分子のゲル状電解質に対する重量比が1～18%である、ことを特徴とするゲル状電解質である。

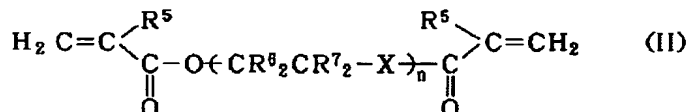
【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子中に電解液が保持されてなるゲル状電解質において、

1) 高分子が、重合性の不飽和二重結合を複数有するポリアルキレングリコール又はポリアルキレンスルフィド系の多官能モノマーと、重合性の不飽和二重結合を1つ有する単官能モノマーとを含むモノマーを重合して得られる高分子であり、



(ただし、mは1～4；Xは酸素原子または硫黄原子；R¹は水素原子または低級アルキル基；R²は低級アルキル基またはアリール基；R³及びR⁴はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、複数のR³又はR⁴は ※



(ただし、R⁵は水素原子または低級アルキル基であり、複数のR⁵は互いに同じでも異なってもよい；Xは酸素原子または硫黄原子；R⁶及びR⁷はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、複数のR⁶又はR⁷はそれぞれ同じでも異なってもよい；nは7以上)

【請求項4】 電解液がリチウム塩と溶媒とを含有する請求項1乃至3のいずれか1つに記載のゲル状電解質。

【請求項5】 リチウム塩が、LiPF₆、LiClO₄、及びCF₃SO₂Liからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載のゲル状電解質。

【請求項6】 溶媒がジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも1種を含有する請求項4又は5に記載のゲル状電解質。

【請求項7】 請求項4乃至6のいずれか1つに記載のゲル状電解質を使用したリチウム2次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゲル状の高分子固体電解質に関するものである。詳しくは、放電特性などに優れたリチウム二次電池を構築できるゲル状電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、リチウム二次電池などに使用する電解質として、液漏れを原理上完全に抑制できるゲル状の固体電解質を用いる検討が行われている。ポリエチレンオキシド(PEO)に代表されるポリエーテル類は、イオン導電性を有することが見いだされて以来電解質として長く検討されているが、イオン導電度が低い

* 2) 多官能モノマーのポリアルキレングリコールユニット数又はポリアルキレンスルフィドユニット数は平均で7以上であり、且つ

3) 高分子のゲル状電解質に対する重量比が1～18%である、ことを特徴とするゲル状電解質。

【請求項2】 単官能モノマーが、下記一般式(I)で示される請求項1に記載のゲル状電解質。

【化1】

※それぞれ同じであっても異なってもよい)

【請求項3】 多官能モノマーが、下記一般式(II)で示される請求項1又は2に記載のゲル状電解質。

【化2】

め実用的な電池を与えることはできなかった。そこで最近ではイオン導電性を改良するために、可塑剤を含有した固体電解質が種々提案されている。それらはポリビニリデンフルオライド(PVdF)やポリアクリロニトリル(PAN)などのポリマーに電解液を含浸させたタイプと電解液の存在下で不飽和二重結合を有するモノマーを重合させたタイプとに大別される。前者のポリマー含浸型電解質は含浸時にポリマーを一旦溶解させるために高温にする必要があるなど生産工程上負荷が大きい。

【0003】 一方、後者のモノマー架橋型電解質は種々のモノマーを組み合わせることができるなど設計上の自由度が高い。しかしながら、イオン導電度を高めるべくモノマー量を少なくすると、ゲル状電解質の強度が低くなり、固体を形成しない場合すらあるという問題点がある。一般にゲル状の電解質は、リチウム塩などの支持電解質を溶媒に溶解してなる電解液を高分子中に保持する構造を採用する。従って、その機械的強度を上げるためには高分子の割合を増やせばよいが、その場合は電解液の割合が減る分イオン導電性は悪化する。逆に、電解液の割合を増加させれば、イオン導電性は改善されるがゲルの機械的強度を悪化させることとなる。例えばゲル状電解質を用いた電池の場合、ゲル状電解質のイオン導電性は電池の性能に、機械的強度は電池の安全性にそれぞれ直接影響する重要な因子である。従って、これらを同時に実現するゲル状電解質の出現が切望されていた。

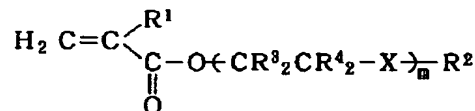
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高いイオン導電性と強度を両立する、ゲル状電解質を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、相対的にゲル状電解質中の高分子濃度の低い領域において、高分子のモノマー成分として重合する部分を1つ有する単官能モノマーと複数有するポリアルキレングリコール系又はポリアルキレンスルフィド系の多官能モノマーとを併用し、且つ、多官能モノマー中のポリアルキレングリコールユニット数又はポリアルキレンスルフィドユニット数（以下、これらをまとめて「ユニット数」ということがある）を7以上とすることによって、高いイオン導電性と優れた機械的強度が得られることを見出した。一般に、単官能モノマーと多官能モノマーとを併用した場合、多官能モノマーは、単官能モノマーの鎖状重合体同志を結合する架橋剤としての機能を有していると考えられるので、多官能モノマーのユニット数が多いことは単位重量当たりの架橋点密度を下げることになるが、それにもかかわらず、ゲル状電解質中の高分子濃度が低い領域においては、ゲルの機械的強度が改善されるということは、実に驚くべき知見である。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、高分子中に電解液が保持されてなるゲル状電解質において、1) 高分子が、重合性の不飽和二重結合を複数有するポリアルキレングリコール又はポリアルキレンスルフィド系の多官能モノマーと、重合性の不飽和二重結合を1つ有する単官能モノマーを含むモノマーを重合して得られる高分子であり、2) 多官能モノマーのポリアルキレングリコールユニット数又はポリアルキレンスルフィドユニット数は平均で7以上であり、且つ3) 高分子のゲル状電解*



【0010】（ここで、mは1～4；Xは酸素原子又は硫黄原子；R¹は水素原子又は低級アルキル基；R²は低級アルキル基又はアリール基；R³及びR⁴はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、複数のR³又はR⁴はそれぞれ同じであっても異なってもよい）この中でも、Xとしては酸素原子が好ましく、mとしては1又は2であるのが好ましい。R¹は好ましくは水素又は炭素数1～4のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子又はメチル基である。また、R²のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基又はエチル基である。R²のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。さらにまた、R³及びR⁴は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、特に好ましくは水素原子又はメチル基であり、水素原子であるのが最も好ましい。

【0011】好適に用いられるモノマーの具体例としては、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエ

* 質に対する重量比が1～18%である、ことを特徴とするゲル状電解質、及びそれを用いたリチウム二次電池に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のゲル状電解質は、高分子中に電解液を保持してなる。そして、該高分子は、重合性の不飽和二重結合を1つ有する単官能モノマーと、重合性の不飽和二重結合を複数有するポリアルキレングリコール系又はポリアルキレンスルフィド系の多官能モノマーを含むモノマーを重合して得られる高分子である。

【0008】単官能モノマーとしては、アクリレート、メタクリレートなどの不飽和エステル類、エチレン、スチレンなどの単純オレフィン類、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどのビニル化合物などが挙げられる。中でもアクリレート及びメタクリレートなどの不飽和エステル類はラジカル重合がしやすい点で好ましい。特にアクリレートは反応速度は速く電解質の生産性向上につながるため好ましい。このような好ましい単官能モノマーの例として、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドやエチレンスルフィドやプロピレンスルフィド等のアルキレンスルフィドの単量体或多量体の一方の末端に、アクリロイル基やメタクリロイル基が結合した化合物を挙げることができる。さらに具体的には、下記一般式（I）で表される化合物が挙げられる。

【0009】

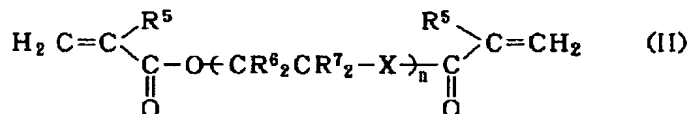
【化3】

(I)

チルアクリレートなどの2-アルコキシエチルアクリレート類、ジエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレートなどのジエチレングリコールアルキルエーテルアクリレート類、ポリエチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレートなどのポリエチレングリコールアリールエーテルアクリレート類、アクリル酸2-（メチルチオ）エチルなどの含硫黄アクリレート類が挙げられる。特に分子量が小さく、しかもエーテルユニットを持つ2-アルコキシエチルアクリレート類及びジエチレングリコールアルキルエーテルアクリレート類は好適に用いられる。分子量が小さいと単位体積あたりのアクリロイル基またはメタクリロイル基等の重合性の不飽和二重結合を有する部分の割合が増加するので、強度向上につながる。またエーテルユニットはリチウム等の電解液中の支持電解質の金属イオンとの親和性が高いためイオン導電度の向上に寄与するので有効である。なお、上記い

ずれのモノマーにおいても、水素原子の一部がハロゲン原子等によって置換されていてもよい。

【0012】また本発明における多官能モノマーは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルキレングリコール系の化合物やポリエチレンスルフィドやポリプロピレンスルフィド等のアルキレンスルフィド系の化合物の両末端等にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有*



【0014】（ここで、 n は7以上； R^5 は水素原子又は低級アルキル基であり、複数の R^5 は互いに同じでも異なってもよい； R^6 及び R^7 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基であり、複数の R^6 又は R^7 はそれぞれ同じでも異なってもよい； X は酸素原子又は硫黄原子） R^5 としては、好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子又はメチル基である。また、 R^6 及び R^7 としては、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましく、特に好ましくは水素原子又はメチル基であり、水素原子であるのが最も好ましい。また、 X としては酸素原子が好ましい。さらに又、 n は7以上であるが、通常7～100、好ましくは7～50である。

【0015】ユニット数 n が7よりも小さいと電解質の強度が弱くなり好ましくない。これは分子量の低下に伴い単位体積当たりの不飽和二重結合の割合は増加する一方で、物質移動が起こりやすくなるために多官能モノマー同士での反応が進行し易くなり架橋点が不均質となってしまうためと推定される。すなわち、主骨格である単官能モノマーと架橋剤である多官能モノマーの反応性のバランスが釣り合わなくなり不均質で強度の弱い固体電解質を与えることとなる。またユニット数 n が大きすぎると分子量増加に伴い単位重量当たりの架橋点数が少なくなりすぎるために硬化しにくくなり、しかも溶媒に対する溶解性が悪くなることもある。なお、購入可能な化合物の中にはいくつかのユニット数 n を有するものの混合物であるものも存在する。従ってこの場合ユニット数 n は平均値としての値となる。

【0016】より具体的な多官能モノマーとしては、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジアクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレートなどのポリアルキレングリコールジエステル類、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリブチレングリコールジビニルエーテルなどのポリアルキレングリコールジビニルエーテル類など

*する基が2つ以上結合したものである。好ましくは、両末端にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基等のアクリル系の基が結合したものである。また、そのユニット数は7以上であり、具体的には下記一般式(II)で表される化合物を挙げることができる。

【0013】

【化4】

が挙げられる。特にポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレート又は反応性が高く、安価で入手がしやすいことから好適に用いられる。

【0017】多官能モノマーとして、上記の2官能モノマー以外に、3官能モノマーやそれ以上の多官能モノマー等も使用できる。3官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどが挙げられる。また、4官能以上のモノマーとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレートなどが挙げられる。

【0018】本発明のゲル状電解質中の高分子は、上記の単官能モノマーと多官能モノマーとを重合させて得ることができる。高分子中の単官能モノマーと多官能モノマーとのモル比は、通常1/99以上、好ましくは50/50以上、さらに好ましくは55/45以上であり、また通常は99/1以下、好ましくは90/10以下である。この割合が大きすぎても小さすぎても、本発明の効果が十分でなくなる傾向にある。また、モノマー成分として、上記以外のモノマーを使用することもできるが、通常は、モノマー成分の90モル%以上を上記の単官能モノマー又は多官能モノマーとする。

【0019】高分子の重量平均分子量は通常1万以上、好ましくは10万以上、また通常は500万以下、好ましくは100万以下である。大きすぎると粘度が高すぎて取り扱いが困難になり、小さすぎるとゲルを形成しにくくなる傾向にある。本発明のゲル状電解質中の高分子

のゲル状電解質全体に占める割合は、1～18重量%である。この割合が小さすぎるとゲルの機械的強度が不足する傾向にあるので、好ましくは4重量%以上であり、また、大きすぎるとイオン導電性が不足し、また本発明の特異的効果が顕著に表れにくい傾向にあるので、好ましくは15重量%以下である。また、高分子の電解液に対する割合は、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上、通常25重量%以下、好ましくは20重量%以下である。この割合が大きすぎたり、小さすぎたりする場合も上記と同様の傾向がみられる。

【0020】本発明のゲル状電解質は電解液を含有している。電解液は、非水系の溶媒に支持電解質を溶解したものが使用できる。支持電解質としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などの各種のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が使用できるが、好ましくはリチウム塩である。

【0021】リチウム塩としては、特に制限はないが、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などのリチウム塩が挙げられる。特に溶媒に溶けやすく高い解離度を示す LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ は好適に用いられる。これらは、複数を同時に用いてもよい。

【0022】支持電解質の量は、ゲル状電解質に対して、通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上、また通常は30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。また、電解液に対して、通常0.5～2.5mol/Lの濃度とされる。支持電解質の量が少なすぎても多すぎてもイオン導電度は低下する傾向にある。

【0023】電解液に使用する溶媒としては、支持電解質を溶解させるものであれば特に限定されないが、高いイオン導電性を得るために、通常ジメチルカーボネート(DMC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などのアルキルカーボネート類、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類、が用いられる。またこれらの溶媒の混合液を用いてもよい。またこれらの溶媒に予め所定量のリチウム塩を溶解させたものが市販されており、これらを用いてもよい。好ましくは、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも一種である。

【0024】溶媒の量は、ゲル状電解質に対して、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、また通常

は95重量%以下、好ましくは90重量%以下である。溶媒が少なすぎるとイオン導電度が低下し、多すぎると固体電解質の強度が弱くなる傾向にある。ゲル状電解質中には、必要に応じて、各種の添加剤等が含有されていてもよい。例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione、12-クラウン-4-エーテル等を添加することができる。

10 【0025】本発明のゲル状電解質は、高分子と電解液とを別々に調製した後、これらを接触させて、必要に応じてゲル化のための処理を施すことによって製造することができる。ゲル化のための処理としては、加熱したのち冷却する方法や、紫外線などのエネルギー線を照射する方法が挙げられる。また、高分子のモノマー成分と電解液とを混合した組成物を製造し、その後モノマー成分を重合させることによって本発明のゲル状電解質を得ることができ、また好ましい方法である。

20 【0026】モノマーを重合させる方法としては、重合開始剤を加えることなく直接電子線やγ線などの放射線を照射する方法、紫外線重合開始剤の存在下で紫外線を照射する方法、有機過酸化化物などの熱重合開始剤の存在下で加熱する方法、酸化還元系の開始剤を用いたレドックス系常温硬化法などが挙げられる。特に紫外線を照射する方法は低温重合が可能で硬化に要する時間が短い点で、また熱によって重合する方法は特別な装置を必要とせず簡便である点で好ましい。

30 【0027】ゲル状電解質の調製に当たっては、水分の混入には注意すべきであり、通常は各成分に予め脱水処理を施しておくとともに、調製時の水分の混入を最小限に止めるのが通常である。ゲル状電解質中の水分は通常50ppm以下、好ましくは30ppm以下とする。水分が多すぎると、リチウム二次電池等の非水系電池の用途に適さない傾向にある。

40 【0028】本発明におけるゲル状電解質はリチウム二次電池等の二次電池の電解質層として用いることができる。また、電極の活物質層内のイオン移動相としても用いることもできる。以下、本発明のゲル状電解質を適用できるリチウム二次電池について説明する。本発明のゲル状電解質を適用できるリチウム二次電池の基本的構成は、従来公知の電池と同様であり、正極と負極とが電解質層を介して積層されてケースに収納される。

50 【0029】先ず、正極及び負極について説明する。正極及び負極は、通常集電体上に設けられたリチウムイオンの吸蔵放出可能な活物質含有層と当該層内に形成されるイオン移動相とから構成することができる。イオン移動相は、電解質層を構成するのと同様の電解質から構成され、正極及び負極のイオン移動相を構成する電解質は、例えば、活物質、バインダー及び溶剤を含有する電極用塗料を集電体上に塗布して乾燥することにより空隙

を有する活物質層を形成し、当該活物質層に電解質形成用の前記本発明の組成物等のゲル前駆体を塗布して空隙中に含浸させた後にゲル化させる方法により形成される。

【0030】集電体としては、通常、アルミ箔や銅箔などの金属箔が使用され、その厚さは適宜選択されるが、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。集電体の厚さが薄過ぎる場合は、機械的強度が弱くなり、生産上問題になり、厚過ぎる場合は、電池全体としての容量が低下する。集電体は、活物質含有層の接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤブラシ等が使用される。また、活物質含有層の接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。リチウムイオンの吸蔵放出可能な正極活物質は、無機化合物と有機化合物とに大別される。

【0031】無機化合物から成る正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物などが挙げられる。上記の遷移金属としては、Fe、Co、Ni、Mn等が使用される。正極活物質に使用される無機化合物の具体例としては、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガニ酸リチウム等のリチウムと遷移金属との複合酸化物、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等の遷移金属硫化物が挙げられる。これらの化合物は、その特性を向上させるため、部分的に元素置換したものであってもよい。

【0032】有機化合物から成る正極活物質としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩などが挙げられる。正極活物質は、上記の無機化合物と有機化合物の混合物であってもよい。正極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、レート特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ とされる。

【0033】リチウムイオンの吸蔵放出可能な負極活物質としては、グラファイトやコークス等の炭素系活物質が挙げられる。斯かる炭素系活物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することも出来る。また、負極活物質としては、ケイ素、錫、亜鉛、マンガニ、鉄、ニッケル等の酸化物や硫酸塩、金属リチウム、 Li-Al 、 Li-Bi-Cd 、 Li-Sn-Cd 等のリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコン等を使用できる。負極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、初期効

観点から、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $15 \sim 30 \mu\text{m}$ とされる。

【0034】電極中には、必要に応じ、導電材料、補強材などの各種の機能を発現する添加剤を含有させることが出来る。導電材料としては、活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限されないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。また、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1, 6-Dioxaspir o [4, 4] nonane-2, 7-dione、12-クラウン-4-エーテル等が使用できる。更に、補強材として、各種の無機および有機の球状、板状、棒状または繊維状のフィラーが使用できる。電極用塗料を構成するバインダーとしては、シリケートやガラスの様な無機化合物や各種の樹脂が挙げられる。

【0035】上記のバインダー用樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1, 1-ジメチルエチレン等のアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン等の不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド等のアクリル系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド等のCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン含有ポリマー、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。また、上記のポリマーの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の分子量は、通常 $10000 \sim 3000000$ 、好ましくは $100000 \sim 1000000$ とされる。分子量が低過ぎる場合は塗膜の強度が低下し、高過ぎる場合は、粘度が高くなり電極の形成が困難になる。

【0036】電極用塗料の調製において、活物質100重量部に対するバインダーの配合量は、通常0.1~30重量部、好ましくは1~15重量部とされる。バインダーの配合量が少な過ぎる場合は電極の強度が低下し、多過ぎる場合は活物質含有層中の空隙量が低下し、ゲル状電解質形成用の電解液を含浸させることが困難となる。電極用塗料の調製に使用する溶剤の種類は、活物質に対して不活性であり且つバインダーを溶解し得る限り特に制限されず、無機または有機の何れの溶剤であって

もよい。好適な溶剤の一例としては、N-メチルピロリドンが挙げられる。また、電極用塗料の調製には、ボールミル、サンドミル、二軸混練機などが使用される。

【0037】また、空隙を有する活物質層は、活物質をバインダーとの混合物を加熱により軟化させた状態で集電体上に圧着または吹き付ける方法によっても形成することが出来る。この場合も活物質100重量部に対するバインダーの配合量は上記の範囲とされる。更に、集電体上に活物質のみを焼き付ける方法も採用することが出来る。

【0038】正極および負極のイオン移動相の電解質は、好ましくは活物質層に電解質形成用の組成物を塗布して空隙中に含浸させた後にゲル化させる方法により形成することができる。無論、活物質層を形成する成分と前記の組成物を混合したものを塗布した後に重合してゲル化する方法や、前記の組成物を重合すること等によってゲル状電解質を作成し、これを加熱して粘度を下げた状態で活物質層に含浸させて後冷却する方法も採用できる。イオン移動相の電解質として本発明のゲル状電解質を使用する場合、前記組成物として、高分子の原料となるモノマー成分と電解液とを含む組成物を使用することができる。前記好ましい方法は、電解液の粘度が低いいため、活物質層の空隙中に電解液を含浸させるのが容易である。活物質層の厚さは通常1mm以下であるため、電解液の含浸は速やかに完了する。また、何れの方法による場合も塗膜にカレンダー処理を加えることにより、塗膜を圧密し活物質の充填量を高めることが出来る。

【0039】次に、電解質層について説明する。電解質層は、本発明のゲル状電解質で構成することができる。この際、電解質は、多孔膜等の構造体中含浸、保持することができる。上記の電解質層用構造体は、電解質層の保液性を一層高めるため圧縮に対する初期弾性率が 1×10^5 (N/m²) 以上であることが好ましい。斯かる初期弾性率は、応力-歪み曲線における、応力0近傍の線形応答領域の直線の傾きから求められる。そして、初期弾性率の値が高いことは、荷重が小さい段階から構造体の変形が少ないことを意味する。従って、初期弾性率の値が高い構造体の使用により、ゲル状電解質に加わる圧力を効果的に支えることが可能となる。

【0040】また、上記の電解質層用構造体の空隙は、イオン移動度を高めるため、大部分が垂直方向（電極方向）に通じた構造になっていることが好ましい。構造体の空隙率は、60～90体積%の範囲が好ましく、特に70～90体積%の範囲が好ましい。空隙率が60%より小さい場合は、イオン伝導度が低下し、しかも、電解液の滲み込み量が低下してゲル状電解質の形成が困難になることがある。空隙率が90%を超える場合は構造体が柔らかくなり過ぎ、電解質層の製造工程に困難を生じるようになる。上記の空隙率は、体積と重さから見掛け比重を算出し、構造体の材質の真比重との比較から算出す

ることが出来る。

【0041】上記の電解質層用構造体の材質は、上記の物性を満足する限り特に制限されず、例えば、洋紙、和紙などの紙類、各種の天然、合成繊維から作られる布類、分離精製などに使用される市販のフィルター類などが挙げられる。特にフィルター類は構造が緻密で均質であるために好適に使用される。構造体の厚みは、通常5～200μm、好ましくは10～60μmである。厚みが5μm未満の場合は、強度が低下し安全上問題になり、しかも、柔らかくなり過ぎて電池製作時の位置決め等が困難になる。厚みが200μmを超える場合は、電解質部分の抵抗が高くなると共に電池全体としての容量が低下する。電解質層用構造体の電解液と接触する部分は、電解液との親和性をコントロールするため表面処理することも出来る。

【0042】電解質層用構造体に電解質を含有させる方法は、正極および負極のイオン移動層の電解質の形成方法と同様の方法を採用することが出来る。電解質層の電解質は、その全てが電解質層用構造体の内部に取り込まれていなくてもよい。構造体-電解質複合体から成る電解質層の表面にある程度の厚みの電解質単独層が存在することは、電解質層と電極との積層界面の抵抗の低減にも寄与し得る。従って、電解質層全体としての液保持性に支障が生じない限り、電解質の全てが電解質層用構造体の内部に取り込まれていなくてもよい。

【0043】次に、リチウム二次電池について説明する。リチウム二次電池においては、前記の様に構成された正極と負極とが電解質層を介して積層されてケースに収納される。ケースとしては、柔軟性、屈曲性、可撓性などを有する形状可変性のケースが好適に使用される。その材質としては、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板などが挙げられる。ケースの具体例としては、ビニール袋の様な高分子フィルムから成る袋、高分子フィルムから成る真空包装用袋もしくは真空パック、金属箔と高分子フィルムのラミネート素材から成る真空包装用袋もしくは真空パック、プラスチックで形成された缶、または、プラスチック板で挟んで周囲を溶着、接着、はめ込み等で固定したケース等が挙げられる。

【0044】上記の中では、気密性および形状可変性の点で高分子フィルムから成る真空包装用袋もしくは真空パック、または、金属箔と高分子フィルムのラミネート素材から成る真空包装用袋もしくは真空パックが好ましい。これらのケースは、金属缶の様な重量や剛性がなく、柔軟性、屈曲性、可撓性であるため、電池の収納後に曲げたり出来る形状自由性があると共に軽量化が図れるという利点を有する。本発明のリチウム二次電池は、円筒型、箱形、ペーパー型、カード型など種々の形状を軽量で実現できる。勿論、電池の機器への装着などの利便を図るため、形状可変性のケースに電池を封入して好

ましい形状に変形した後、剛性の外装ケースに収納することも可能である。好ましい一態様としては、正極と電解質層と負極が平板的に積層され且つ形状可変性のケースに真空シールされて収納されているリチウム二次電池が挙げられる。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート（アルドリッチ社製）1.80g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（アルドリッチ社製、平均エチレングリコールユニット数13.3）0.60g、ソルライト（三菱化学社製、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等重量混合液に LiClO_4 を1mol/Lの濃度となるように溶解させたもの）17.40g、及び過酸化ベンゾイル（キシダ化学社製）0.2gを3角フラスコに秤取し不活性な雰囲気下で混合した。この組成物18gをビーカーに秤取し密閉した後、オープンに入れ90℃で20分間熱処理した。得られたゲル状の固体（厚さ10mm）の圧縮破断試験をレオメーター（レオテック社製、RT-2020D・D、直径1mm進入弾性棒使用）により実施したところ、破断強度は9170g/cm²であった。また、上記固体を白金電極間に注入し、90℃で20分間熱処理させたものを交流インピーダンス法（25℃）により伝導度を測定したところ、3.7mS/cmであった。

【0046】実施例2

ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート（アルドリッチ社製）1.80g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（アルドリッチ社製、平均エチレングリコールユニット数8.7）0.60g、ソルライト（三菱化学社製、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等重量混合液に LiClO_4 を1mol/Lの濃度となるように溶解させたもの）17.40g、及び過酸化ベンゾイル（キシダ化学社製）0.2gを3角フラスコに秤取し不活性な雰囲気下で混合した。この組成物18gをビーカーに秤取し密閉した後、オープンに入れ90℃で20分間熱処理した。得られたゲル状の固体の圧縮破断試験を実施例1と同様に行ったところ、破断強度は2040g/cm²であった。また伝導度は、3.5mS/cmであった。

【0047】比較例1

ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート（アルドリッチ社製）1.80g、テトラエチレングリコールジメタクリレート（キシダ化学社製、エチレングリコールユニット数4）0.60g、ソルライト（三菱化学社製、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等重量混合液に LiClO_4 を1mol/Lの濃度と

なるように溶解させたもの）17.40g、及び過酸化ベンゾイル（キシダ化学社製）0.2gを3角フラスコに秤取し不活性な雰囲気下で混合した。この組成物18gをビーカーに秤取し密閉した後、オープンに入れ90℃で20分間熱処理した。得られたゲル状の固体の圧縮破断試験を実施例1と同様に行ったところ、破断強度は検出限界以下（200g/cm²以下）であった。また伝導度は、3.5mS/cmであった。

【0048】実施例3

10 ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート（アルドリッチ社製）1.20g、ポリエチレングリコールジアクリレート（ポリサイエンス社製、平均エチレングリコールユニット数9.1）0.60g、ソルライト（三菱化学社製、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等重量混合液に LiClO_4 を1mol/Lの濃度となるように溶解させたもの）17.40g、及び過酸化ベンゾイル（キシダ化学社製）0.2gを3角フラスコに秤取し不活性な雰囲気下で混合した。この組成物18gをビーカーに秤取し密閉した後、オープンに入れ90℃で20分間熱処理した。得られたゲル状の固体の圧縮破断試験を実施例1と同様に行ったところ、破断強度は1300g/cm²であった。また伝導度は、4.2mS/cmであった。

【0049】比較例2

10 ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート（アルドリッチ社製）1.20g、テトラエチレングリコールジアクリレート（アルドリッチ社製、エチレングリコールユニット数4）0.60g、ソルライト（三菱化学社製、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等重量混合液に LiClO_4 を1mol/Lの濃度となるように溶解させたもの）17.40g、及び過酸化ベンゾイル（キシダ化学社製）0.2gを3角フラスコに秤取し不活性な雰囲気下で混合した。この組成物18gをビーカーに秤取し密閉した後、オープンに入れ90℃で20分間熱処理したが、硬化せず粘性のある液体のままであった。

【0050】比較例3

40 ポリエチレングリコールジメタクリレート（アルドリッチ社製、平均エチレングリコールユニット数13.3）1.20g、ソルライト（三菱化学社製、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等重量混合液に LiClO_4 を1mol/Lの濃度となるように溶解させたもの）18.60g、及び過酸化ベンゾイル（キシダ化学社製）0.2gを3角フラスコに秤取し不活性な雰囲気下で混合した。この組成物18gをビーカーに秤取し密閉した後、オープンに入れ90℃で20分間熱処理したが、硬化せず粘性のある液体のままであった。このように2官能モノマー単独使用の場合は、アルキレングリコールユニット数が7以上であるモノマーを使用する効果は認められないことが分かる。以上の結果をまとめ

て表-1に示す。

*【表1】

【0051】

*

表 - 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	比較例 2	比較例 3
電 解 液	87.0	87.0	87.0	90.0	90.0	93.0
ジエチレングリコールエチル エーテルアクリレート	9.0	9.0	9.0	6.0	6.0	
ポリエチレングリコール ジメタクリレート (n=13.3)	3.0					6.0
ポリエチレングリコール ジメタクリレート (n=8.7)		3.0				
テトラエチレングリコール ジメタクリレート (n=4)			3.0			
ポリエチレングリコール ジアクリレート (n=9.1)				3.0		
テトラエチレングリコール ジアクリレート (n=4)					3.0	
過酸化ベンゾイル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
破 断 強 度 (g/cm ²)	9170	2040	<200	1300	硬化せず	硬化せず
導 電 度 (mS/cm)	3.7	3.5	3.5	4.2	—	—

* 破断強度及び導電度以外の数値は、その配合量を重量比で示したもの

【0052】 参考例 1～2

※度を測定した。結果を表-2に示す。

表-2に示した材料を表-2に示した量用いたこと以外

【0053】

実施例 1 と同様にして、ゲル状電解質を製造し、破断強度※

【表 2】

表 - 2

	参考例 1	参考例 2
電 解 液	79.0	79.0
ジエチレングリコールエチル エーテルアクリレート	15.0	15.0
ポリエチレングリコール ジメタクリレート (n=8.7)	5.0	
テトラエチレングリコール ジメタクリレート (n=4)		5.0
過酸化ベンゾイル	1.0	1.0
破断強度 (g/cm ²)	22900	23300

* 破断強度以外の数値は、その配向量を重量比で示したもの

【0054】 表-1から明らかなように、多官能モノマーを単独で使

と2とを比較すると、高分子の濃度が20 (=15+5) 重量%と高い場合、多官能モノマーのユニット数が7以上の場合でも7未満の場合でも同程度の破断強度を示しており、上記のような効果は、高分子の量が相対的に少ない場合に特有の効果であることが分かる。

【0055】なお、参考例において、実施例よりも大きな破断強度を示しているのは、単に高分子の使用量が多いからである。また、参考例では、電解液濃度が低い*

* め実施例に比べて極めて低いイオン導電性を示すことは明らかである。